

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-226173
(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl. B41M 5/26
G11B 7/00
G11B 7/24
G11B 7/24
G11B 7/26

(21)Application number : 09-227168 (71)Applicant : TDK CORP
(22)Date of filing : 08.08.1997 (72)Inventor : TOMINAGA JUNJI
KURIBAYASHI ISAMU
TAKAHASHI MAKOTO
KIKUKAWA TAKASHI

(30)Priority
Priority number : 08352298 Priority date : 12.12.1996 Priority country : JP
08227824 09.08.1996 JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase changing-type optical recording medium which accelerates the initializing step of a recording layer as a rate-determining step and realizing stable record regenerating characteristics based on an initial reloading and at the same time, dispenses with an initializing step and further, is of write once type such that data cannot be reloaded at the same linear speed as adopted when data is recorded.

SOLUTION: This optical recording medium has a recording layer which is made up of at least, a single layer of Sb thin film and at least, a single layer of reactive thin film, formed on a transparent substrate. The Sb thin film and the reactive thin film are close to each other, and the Sb thin film is obtained by forming a film of an Sb material containing 95 atomic % or more of antimony and is 70A or more thick. In addition, the reactive thin film constituent material becomes a phase changing recording material through mixing with antimony. The reactive thin film is composed mainly of In, Ag and Te or the alternative composition is these elements and Sb, or Ge and Te, or Ge, Te and Sb as principal components.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-226173

(43)公開日 平成10年(1998)8月25日

(51)Int.Cl.⁶
B 41 M 5/26
G 11 B 7/00
7/24 5 1 1
5 2 2

識別記号

F I
B 41 M 5/26 X
G 11 B 7/00 F
7/24 5 1 1
5 2 2 D
5 2 2 A

審査請求 未請求 請求項の数19 FD (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-227168
(22)出願日 平成9年(1997)8月8日
(31)優先権主張番号 特願平8-352298
(32)優先日 平8(1996)12月12日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願平8-227824
(32)優先日 平8(1996)8月9日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(72)発明者 富永 淳二
茨城県つくば市松代4-26 414-103
(72)発明者 栗林 勇
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内
(72)発明者 高橋 真
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光記録媒体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】相変化型光記録媒体を製造する際に、律速段階であった記録層の初期化工程を迅速化し、かつ、初回の書き換えから安定した記録再生特性を実現する。また、初期化工程が不要であり、かつ記録時と同じ線速度では書き換えが不可能な追記型の相変化型光記録媒体を提供する。

【解決手段】透明基板上に、少なくとも1層のSb系薄膜と少なくとも1層の反応薄膜とからなる記録層を有し、Sb系薄膜と反応薄膜とが接しており、Sb系薄膜が、Sbを95原子%以上含有するSb系材料を成膜したものであって、かつ、厚さが70Å以上であり、反応薄膜構成材料がSbとの混合により相変化記録材料となるものである光記録媒体。反応薄膜は、In、Ag、Teを主成分とするか、これらとSbとを主成分とするか、Ge、Teを主成分とするか、これらとSbとを主成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、少なくとも1層のSb系薄膜と少なくとも1層の反応薄膜とからなる記録層を有し、Sb系薄膜と反応薄膜とが接しており、Sb系薄膜が、Sbを95原子%以上含有するSb系材料を成膜したものであって、かつ、厚さが70Å以上であり、反応薄膜構成材料がSbとの混合により相変化記録材料となるものである光記録媒体。

【請求項2】 Sb系薄膜が結晶化している請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 反応薄膜が、In、AgおよびTeを主成分とするか、In、Ag、TeおよびSbを主成分とするIn-Ag-Te系材料を成膜したものである請求項1または2の光記録媒体。

【請求項4】 In-Ag-Te系材料中のIn、Ag、TeおよびSbの原子比を

式I-1 (In, Ag, Te) \rightarrow Sb;

で表わしたとき、

$x = 0.1 \sim 0.3$,

$y = 0.1 \sim 0.3$,

$z = 0 \sim 0.5$

である請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 Sb系材料およびIn-Ag-Te系材料の少なくとも一方が元素M (Mは、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Ce、TbおよびYの少なくとも1種)を含有し、記録層中の元素M含有率が5原子%以下であり、かつSb系材料の元素M含有率が5原子%以下である請求項3または4の光記録媒体。

【請求項6】 記録層中において、Agの一部がAuで置換されている請求項3～5のいずれかの光記録媒体。

【請求項7】 記録層中において、Sbの一部がBiで置換されている請求項3～6のいずれかの光記録媒体。

【請求項8】 記録層中において、Teの一部がSeで置換されている請求項3～7のいずれかの光記録媒体。

【請求項9】 記録層中において、Inの一部がAlおよび/またはPで置換されている請求項3～8のいずれかの光記録媒体。

【請求項10】 反応薄膜が、GeおよびTeを主成分とするか、Ge、TcおよびSbを主成分とするGe-Te系材料を成膜したものである請求項1または2の光記録媒体。

【請求項11】 記録層中におけるSb系薄膜と反応薄膜との間の界面の数が20以下である請求項1～10のいずれかの光記録媒体。

【請求項12】 透明基板側から反射率を測定したとき、製造直後の反射率R₀と、繰り返し記録後の記録層の結晶質部における反射率R_cと、繰り返し記録後の記録層の非晶質部における最低反射率R₁との関係が

$R_1 < R_0 \leq R_c$

である請求項1～11のいずれかの光記録媒体。

【請求項13】 記録再生用のレーザー光波長における記録層の吸収率を、結晶質部でA_cとし、非結晶質部でA_aとしたとき、
 $A_c / A_a \geq 0.9$

であるか、前記透明基板の下側から記録再生用のレーザー光を照射したとき、透過率が1%以上であるか、
 $A_c / A_a \geq 0.9$

であって、かつ前記透過率が1%以上である請求項1～12のいずれかの光記録媒体。

【請求項14】 レーザー光照射によりSb系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合が生じて記録マークが形成され、かつ記録マーク形成時の線速度でレーザー光を照射したときには記録マークの結晶化が不可能である請求項1～11のいずれかの光記録媒体。

【請求項15】 請求項1～13のいずれかの光記録媒体の記録層を連続したレーザー光で照射することにより、Sb系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合を行う混合処理工程を有する光記録媒体の製造方法。

【請求項16】 混合処理工程において、レーザー光に対する記録層の線速度V_uを、書き換えを行うときのレーザー光に対する記録層の線速度V_vに対し
 $0.2 V_u \leq V_v$

となるように制御する請求項15の光記録媒体の製造方法。

【請求項17】 $V_u \leq V_v$

となるように制御する請求項16の光記録媒体の製造方法。

【請求項18】 請求項1～14のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、 0.5×10^{-2} Pa以下まで減圧した後にスパッタ雰囲気ガスを導入したスパッタ室内において、Sb系薄膜のスパッタを行う光記録媒体の製造方法。

【請求項19】 請求項1～14のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、記録層形成後、60～120℃で熱処理する工程を有する光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、相変化型の光記録媒体と、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型のものは、レーザー光を照射することにより記録層の結晶状態を変化させて記録を行い、このような状態変化に伴なう記録層の反射率変化を検出することにより再生を行うものである。相変化型の光記録媒体は単一の光ビームの強度を変調することによりオーバーライトが可能であり、また、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

【0003】相変化型の光記録媒体には、結晶質状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te系材料が用いられることが多いが、最近、カルコパイライトと呼ばれる化合物を応用することが提案されている。

【0004】カルコパイライト型化合物は化合物半導体材料として広く研究され、太陽電池などにも応用されている。カルコパイライト型化合物は、化学周期律表を用いるとIb-IIIB-VIB₂やIIB-IVB-VB₂で表わされる組成であり、ダイヤモンド構造を2つ積み重ねた構造を有する。カルコパイライト型化合物はX線構造解析によって容易に構造を決定することができ、その基礎的な特性は、例えば月刊フィジクスvol. 8, No. 8, 1987, pp-441や、電気化学vol. 56, No. 4, 1988, pp-228などに記載されている。

【0005】これらのカルコパイライト型化合物の中で特にAgInTe₂は、SbやBiを用いて希釈することにより、線速度7m/s前後の光記録媒体の記録層材料として使用できることが知られている（特開平3-240590号公報、同3-99884号公報、同3-82593号公報、同3-73384号公報、同4-151286号公報等）。

【0006】このようなカルコパイライト型化合物を用いた相変化型光記録媒体の他、特開平4-267192号公報や特開平4-232779号公報、特開平6-166268号公報には、記録層が結晶化する際にAgSbTe₂相が生成する相変化型光記録媒体が開示されている。

【0007】従来の相変化型光記録媒体では、真空成膜装置などを用いて記録層を形成しているため、形成直後の記録層は非晶質である。これを書き換え型の媒体として利用する場合には、一般に初期化と呼ばれる操作により、記録層を結晶化する必要がある。

【0008】初期化の方法としては、成膜後に記録層の結晶化温度まで基板を加熱して結晶化させる方法（特開平2-3131号公報）、成膜後にレーザービームを照射して結晶化させる固相初期化と呼ばれる方法（特開平4-366424号公報、同2-201734号公報、同3-76027号公報）、カルコゲン化合物の光特性を利用してフラッシュ光を成膜後の基板に照射し、いわゆる光黒化によって擬似的に結晶化させる方法（特開平4-281219号公報）、高周波を用いて誘導加熱によって結晶化させる方法、成膜中に基板を加熱して結晶化させる方法（特開平2-98847号公報）、第1層目の誘電体を形成し、次いで記録層を形成した後、これを加熱して結晶化し、さらに誘電体を形成する方法（特開平2-5246号公報）などが提案されている。

【0009】しかし、レーザービーム照射による初期化は長時間を要し、生産性に問題がある。また、媒体全体を加熱する方法では、安価な樹脂基板を使いにくいとい

う問題がある。すなわち、初期化処理の際の加熱によって樹脂基板が歪み、トラッキングなどに支障をきたすようになってしまう。また、フラッシュ光を用いる方法では、完全に結晶化するためには複数回の照射が必要であり、生産性に問題がある。

【0010】このため、現在、工業的に適当な方法として利用されているのは、バルクイレーザーと呼ばれる装置を用いる方法である。バルクイレーザーは、出力の高いガスレーザーと半導体レーザーのビームをあまり絞らずに照射して、多数のトラックを一挙に結晶化させる装置である。バルクイレーザーでは、記録層を限定的に加熱できるため基板の温度上昇が小さくなるので、耐熱性の低い樹脂基板の利用が可能である。

【0011】しかし、バルクイレーザーでは、12cm径の光記録ディスクを初期化するときでさえ数分間程度の時間が必要であるため、光記録ディスク生産工程における律速段階となっている。現在広く利用されている相変化記録層はTeGeSbを主成分としたものであるが、この材料を用いる限りにおいては上記したような初期化処理が避けられないものであった。

【0012】しかも、従来の相変化型記録媒体では、初期化後、安定した消去率を得るまでには書き換えを何回か繰り返す必要があった。このため、一般に、10回程度書き換えを繰り返してから特性評価を行っていた。このように消去率が不安定となるのは、初期化処理直後の書き換え時には、AgSbTe₂結晶相やIn-Te結晶相の生成が完全ではないからと考えられる。

【0013】従来の相変化型記録媒体で必要とされた初期化処理を不要とするために、本出願人は、特願平7-47822号において、In-Ag-Te-Sb系の記録層を形成するに際し、Sb+Inをスパッタする工程とAg+Teをスパッタする工程とを分離して設けるか、Sbをスパッタする工程とInをスパッタする工程とAg+Teをスパッタする工程とを分離して設けることを提案している。このような工程により形成された記録層は、少なくとも一部が結晶化している。この方法により形成された記録層は、繰り返し記録を行って層中の元素を十分に拡散および混合した後では、上記したバルクイレーザーにより初期化した場合と同様な反射率変化が得られる。しかし、記録層形成直後から数回目までの書き換えに際しては、従来の相変化型記録媒体と同様に消去率が安定しない。具体的には、形成時に結晶化した領域と書き換え時に結晶化した領域とでは反射率が異なるため、書き換え領域が記録層全面に及ぶまでは反射率が安定しないのである。書き換え型のデジタルビデオディスク（DVD-RAM）などで利用されるマークエッジ記録の場合には、このような反射率のばらつきが生じると、マークエッジと誤認されるという問題が生じ得る。

【0014】特開平8-106647号公報には、Ag

$SbTe_2$ 膜と $In-Sb$ 膜とが交互に積層されるか、 $AgSbTe_2$ 膜と In 膜と Sb 膜とが交互に積層された $AgInSbTe$ 系人工格子膜よりなる記録層を設けた相変化型記録媒体が記載されている。同公報では、結晶化している $AgSbTe_2$ 膜を用いるために記録層全体の初期化エネルギーがわずかで済むことを、効果のひとつにしている。

【0015】しかし、本発明者らの研究によれば、 $AgSbTe_2$ 膜と $In-Sb$ 膜とを積層した場合、上記した特願平7-47822号記載の発明と同様に、記録層形成直後から数回目までの書き換えの際に反射率が安定しない。また、 $AgSbTe_2$ 膜と Sb 膜と In 膜とを積層した場合も、数回目までの書き換えの際に反射率が安定しない。書き換えの際に結晶質部で安定した反射率を得るために、結晶質部に $In-Te$ 結晶相が存在している必要がある。しかし、同公報のように In が $AgSbTe_2$ 膜中に存在せず、 $In-Sb$ 膜や In 膜として存在していると、 In が Te と結合して $In-Te$ 結晶相を形成することが困難となる。そして、同公報のように初期化を低エネルギーで行う場合、初期化時に $In-Te$ 結晶相を十分に形成することはできないため、さらに書き換えを数回繰り返して $In-Te$ 結晶相を十分に形成できるまでは、反射率が安定しないのである。なお、同公報には、初期化の具体的条件（線速度、レーザーパワー等）は記載されていない。

【0016】しかも、同公報には Sb 膜や $In-Sb$ 膜を 5 nm 以下の厚さとした例しか記載されていない。これらの膜は、5 nm 以下の厚さでは結晶質膜とはならない。このため、記録層形成直後の反射率が著しく低くなってしまう。反射率が低いとレーザー光のフォーカシングが困難となって均一な加熱が行えなくなるため、初期化を均一に行うことができなくなる。

【0017】なお、同公報には、 $In-Sb$ 膜中の In 含有率についての記載はない。ただし、同公報の実施例では、 In と Sb を In 膜と Sb 膜とに分離する積層構成と、両元素を分離せずに $In-Sb$ 膜とする単層構成とを単純に比較しているので、 $In-Sb$ 膜の組成は In 膜と Sb 膜とを合わせたときの組成と同じと考えられる。そして、 In 膜と Sb 膜とは厚さが同じになっていることから、 $In-Sb$ 膜の In 含有率は 10~15 原子% 程度であると考えられる。 In 含有率がこのように高いと、例え膜を厚くしても結晶質膜として形成することが困難となるため、やはり初期化の際に上記した問題が生じる。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録層の初期化処理が製造の際の律速段階であった相変化型記録媒体において、製造時間を短縮し、かつ、初回の書き換えから安定した記録再生特性を実現することである。また、本発明の他の目的は、初期化処理が不要であ

り、かつ記録時と同じ線速度では書き換えが不可能な追記型の相変化型光記録媒体を提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 (1) ~ (19) のいずれかの構成により達成される。

(1) 透明基板上に、少なくとも 1 層の Sb 系薄膜と少なくとも 1 層の反応薄膜とからなる記録層を有し、 Sb 系薄膜と反応薄膜とが接しており、 Sb 系薄膜が、 Sb を 95 原子% 以上含有する Sb 系材料を成膜したものであって、かつ、厚さが 70 Å 以上であり、反応薄膜構成材料が Sb との混合により相変化記録材料となるものである光記録媒体。

(2) Sb 系薄膜が結晶化している上記 (1) の光記録媒体。

(3) 反応薄膜が、 In 、 Ag および Te を主成分とするか、 In 、 Ag 、 Te および Sb を主成分とする $In-Ag-Te$ 系材料を成膜したもののである上記 (1) または (2) の光記録媒体。

(4) $In-Ag-Te$ 系材料中の In 、 Ag 、 Te および Sb の原子比を

式 I-1 $(In, Ag, Te, \dots) \rightarrow Sb,$
で表わしたとき、

$x = 0.1 \sim 0.3,$

$y = 0.1 \sim 0.3,$

$z = 0 \sim 0.5$

である上記 (3) の光記録媒体。

(5) Sb 系材料および $In-Ag-Te$ 系材料の少なくとも一方が元素 M (M は、 H、 Si、 C、 V、 W、 Ta、 Zn、 Ti、 Ce、 Tb および Y の少なくとも 1 種) を含有し、記録層中の元素 M 含有率が 5 原子% 以下であり、かつ Sb 系材料の元素 M 含有率が 5 原子% 以下である上記 (3) または (4) の光記録媒体。

(6) 記録層中において、 Ag の一部が Au で置換されている上記 (3) ~ (5) のいずれかの光記録媒体。

(7) 記録層中において、 Sb の一部が Bi で置換されている上記 (3) ~ (6) のいずれかの光記録媒体。

(8) 記録層中において、 Te の一部が Se で置換されている上記 (3) ~ (7) のいずれかの光記録媒体。

(9) 記録層中において、 In の一部が Al および / または P で置換されている上記 (3) ~ (8) のいずれかの光記録媒体。

(10) 反応薄膜が、 Ge および Te を主成分とするか、 Ge 、 Te および Sb を主成分とする $Ge-Te$ 系材料を成膜したもののである上記 (1) または (2) の光記録媒体。

(11) 記録層における Sb 系薄膜と反応薄膜との間の界面の数が 20 以下である上記 (1) ~ (10) のいずれかの光記録媒体。

(12) 透明基板側から反射率を測定したとき、製造直後の反射率 R_0 と、繰り返し記録後の記録層の結晶質

部における反射率 R_c と、繰り返し記録後の記録層の非晶質部における最低反射率 R_A との関係が

$$R_c < R_A \leq R_c$$

である上記 (1) ~ (11) のいずれかの光記録媒体。

(13) 記録再生用のレーザー光波長における記録層の吸収率を、結晶質部で A_c とし、非結晶質部で A_a としたとき、

$$A_c / A_a \geq 0.9$$

であるか、前記透明基板の下側から記録再生用のレーザー光を照射したとき、透過率が 1% 以上であるか、

$$A_c / A_a \geq 0.9$$

であって、かつ前記透過率が 1% 以上である上記 (1) ~ (12) のいずれかの光記録媒体。

(14) レーザー光照射により Sb 系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合が生じて記録マークが形成され、かつ記録マーク形成時の線速度でレーザー光を照射したときには記録マークの結晶化が不可能である上記 (1) ~ (11) のいずれかの光記録媒体。

(15) 上記 (1) ~ (13) のいずれかの光記録媒体の記録層を連続したレーザー光で照射することにより、 Sb 系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合を行う混合処理工程を有する光記録媒体の製造方法。

(16) 混合処理工程において、レーザー光に対する記録層の線速度 V_r を、書き換えを行うときのレーザー光に対する記録層の線速度 V_s に対し

$$0.2 V_s \leq V_r$$

となるように制御する上記 (15) の光記録媒体の製造方法。

(17)

$$V_r \leq V_s$$

となるように制御する上記 (16) の光記録媒体の製造方法。

(18) 上記 (1) ~ (14) のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、 0.5×10^{-1} Pa 以下まで減圧した後にスパッタ雰囲気ガスを導入したスパッタ室内において、 Sb 系薄膜のスパッタを行う光記録媒体の製造方法。

(19) 上記 (1) ~ (14) のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、記録層形成後、60 ~ 120 °C で熱処理する工程を有する光記録媒体の製造方法。

【0020】

【作用および効果】従来の相変化型記録媒体では、スパッタ法により形成された単層の非晶質記録層を加熱・徐冷することにより、初期化（結晶化）する。初期化後、書き換え（オーバーライト）用レーザー光を照射すると、記録パワーをえた領域では記録層が溶融し、続く急冷により非晶質ないし微結晶となって反射率が低下し、記録マークとなる。一方、消去パワーをえた領域では変化は生じず、初期化後の反射率が維持される。これ以降の書き換えの際にも、新たに記録マークとする部

位で記録パワーを加え、その他の部位では消去パワーを加える。照射前の状態が結晶質であっても非晶質ないし微結晶であっても、記録パワーをえた部位は全て非晶質ないし微結晶の記録マークとなり、また、消去パワーをえた部位は全て結晶質となり、オーバーライト記録が可能となる。

【0021】一方、本発明の光記録媒体では、 Sb 系薄膜と反応薄膜とを積層した後、通常、混合処理を施す。この混合処理とは、 Sb 系薄膜構成元素と反応薄膜構成元素とを混合するために、記録層をレーザー光で照射して加熱する処理のことである。混合処理により、記録層は、 Sb 結晶相中に $Ag-Sb-Te$ 等の非晶質相が分散した状態となる。記録層の反射率は、混合処理前は結晶化している Sb 系薄膜のために比較的高いが、混合処理により低下する。ただし、混合処理後の反射率は、非晶質部（記録マーク）における反射率よりは高くなる。

【0022】混合処理は、形成直後の記録層を記録可能な状態に変化させるという意味において、従来の相変化型記録媒体における初期化処理と同様である。しかし、従来の初期化処理では、記録層は結晶化して反射率が上がるが、混合処理では、記録層は Sb 結晶相中に非晶質が分散された状態となり、反射率は低下する。

【0023】混合処理後、上記した従来の相変化型記録媒体と同様な記録および書き換え（オーバーライト）を行うことになる。記録パワーをえた領域では記録層が溶融し、続く急冷により非晶質ないし微結晶となって記録マークとなる。一方、消去パワーをえた領域では、 $Ag-Sb-Te$ 等の結晶化が生じて反射率が上昇する。これ以降の書き換えについては、上記した従来の相変化型記録媒体と同様にして行われる。

【0024】本発明では、混合処理後、最初に書き換え用レーザー光を照射した後の記録マークおよび結晶質部の各反射率は、2回目以降の照射後におけるそれぞれの反射率と同等となる。すなわち、単層の非晶質記録層を初期化した従来の相変化型記録媒体や、上記特願平7-47822号記載の光記録媒体、上記特開平8-106647号公報記載の光記録媒体と異なり、初回の記録および書き換えのときから反射率の安定性が高い。

【0025】ここで、本発明の光記録媒体において、製造直後（混合処理前）の反射率を R_c とし、繰り返し記録後の記録層の結晶質部における反射率を R_c とし、繰り返し記録後の記録層の非晶質部（記録マーク）における最低反射率を R_A とすると、

$$R_c < R_A \leq R_c$$

となる。なお、これらの反射率は、基板側から測定した値である。また、非晶質部における最低反射率とは、非晶質化が最も進んで最も反射率が低くなったときの値である。記録層形成直後の反射率 R_c は、通常、 R_c より低くなるが、上記したように結晶化している Sb 薄膜のために比較的高くなり、例えば R_c の 60% 程度以上と

することができる。このため、混合処理の際にレーザー光のフォーカシングを精度よく制御でき、均一な混合処理が可能となる。また、反応薄膜も結晶化している場合には、両薄膜の組成や厚さ等を最適なものとし、かつ、記録層と共に媒体表面に設けられる誘電体層や反射層の材質、厚さ等を最適なものとすることにより、 R_s を R_c と同等にできる。このような場合には、混合処理を省略することもできる。

【0026】以下に説明するように、本発明では、混合処理の際の媒体の線速度を、従来の初期化処理の際に要求される媒体の線速度よりも著しく速くできるため、生産性が向上する。

【0027】従来の初期化処理では、スパッタ法により形成された単層の非晶質記録層を加熱・徐冷して結晶化する。一方、相変化型記録媒体においてオーバーライトにより非晶質の記録マークを消去する（結晶化する）際にも、記録マークを加熱・徐冷する。形成直後の記録層と記録マークとは非晶質という点では同じであるが両者はエネルギー状態が異なるため、初期化の際にはより高いエネルギーが必要となり、かつ、冷却速度を遅くするためにより遅い線速度が必要となる。ここで、オーバーライトの際に消去率が -25 dB 以下となる線速度を書き換え可能な線速度とし、消去率が最も良好となる線速度を書き換え可能な最適線速度と定義すると、初期化に必要な線速度は、書き換え可能な最適線速度の $1/3$ ～ $1/2$ 程度となる。このため、レーザー光の照射により初期化を行う場合には長時間を要するのである。

【0028】これに対し本発明では、混合処理の際のレーザー光に対する記録層の線速度を V_s とし、混合処理後の書き換え可能な最適線速度を V_w とすると、 $V_w \leq V_s$

とできる。このため、混合処理に要する時間は、従来の初期化に要する時間よりも著しく短くなる。なお、線速度 V_s を速くするためには混合処理の際にレーザー光のパワーを上げればよい。 V_s の上限は特にないが、一般的のパルクイレーザーや記録装置を用いる場合には、通常、

$$V_s \leq 5 V_w$$

となる。

【0029】また、混合処理の際に線速度 V_s を遅くすれば、低パワーのレーザー光で混合処理が可能となる。このため、従来の初期化と同等の線速度で混合処理を行う場合には、必要なレーザーパワーが極めて小さくて済む。ただし、実用的な速度で混合処理を行うためには、通常、

$$0.2 V_s \leq V_w$$

とすることが好ましい。

【0030】本発明の光記録媒体は、書き換え耐久性が良好である。単層の非晶質記録層を初期化して作製される従来の $In-Ag-Te-Sb$ 系媒体では、書き換え

を1万回程度繰り返すと消去率が低下して実質的に書き換えが不可能となってしまう。しかし、同様に $In-Ag-Te-Sb$ 系媒体である本発明の第1の態様では、書き換え回数10万回以上まで十分な消去率を維持できる。また、 $Te-Ge-Sb$ 系媒体である本発明の第2の態様も、従来の $Te-Ge-Sb$ 系媒体よりも書き換え耐久性が良好である。

【0031】このような書き換え耐久性の向上は、以下に説明するように、反応薄膜と結晶化した Sb 系薄膜とを積層して混合処理することにより、初めて実現すると考えられる。

【0032】第1の態様では、 $In-Ag-Te-Sb$ 系記録層に消去パワーを加えて結晶化させたとき、 Ag 、 Sb 、 Te 、結晶相の他に Sb の微細結晶相が存在することが反射率を高くし、消去率を高めるために必要である。しかし、単相の非晶質記録層を初期化する従来の方法では、初期化時に初めて Sb 微細結晶が形成されるため、 Sb 微細結晶中に Ag が拡散しやすく、書き換えの繰り返しによって Ag の拡散がさらに進み、 Sb 微細結晶のはたらきが阻害される。このため、書き換えの繰り返しに伴なって消去率が低下してしまう。これに対し本発明では、反応薄膜と結晶化した Sb 系薄膜とが混合される際に、 Ag が $Ag-Te$ や $Ag-Sb-Te$ 、といった安定な化合物を形成した後、 Sb 相と混合されるため、 Sb 微細結晶中に Ag が拡散しにくく、繰り返し書き換えを行っても消去率の低下が小さい。

【0033】一方、第2の態様では、 Te が第1の態様における Ag と同様な振る舞いをする。この態様では、 Te が $Ge-Te$ や $Sb-Te$ 、といった安定な化合物を形成した後、 Sb 相と混合されるため、 Sb 単独の拡散が抑えられ、書き換え耐久性が向上する。

【0034】本発明の光記録媒体は、上述した書き換え可能型の他に、追記型として用いることもできる。本発明の光記録媒体を追記型として用いる場合、両薄膜の混合処理は行わない。本発明における追記型記録媒体は、上述した書き換え方法を用いた場合、すなわち、書き換え可能型記録媒体用の駆動装置を用いた場合に、記録は可能であるが消去が不可能なものである。具体的には、記録パワーを加えたときに Sb 系薄膜と反応薄膜との混合が可能であり、かつ、混合が生じた領域に記録時と同じ線速度で消去パワーを加えたとき、その領域の結晶化が不可能であるものである。本発明の光記録媒体では、製造直後の反射率を比較的高くすると共に、混合処理により反射率を大きく低下させることができるために、初期化が不要でかつ特性の良好な追記型光記録媒体が実現する。なお、このような追記型記録が可能な記録層は、両薄膜の組成や厚さ等を適宜設定することにより実現できる。

【0035】本発明では、第1の態様および第2の態様において上述した効果が実現するが、書き換え耐久性は

第1の態様がより良好である。また、第1の態様では記録層をより薄くできる結果、光の吸収が少なくなるので、反射率を高くできると共に、誘電体層により変調度を大きく向上させることが可能となる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0037】本発明の光記録媒体は、透明基板上に、少なくとも1層のSb系薄膜と少なくとも1層の反応薄膜とからなる記録層を有する。記録層中において、Sb系薄膜と反応薄膜とは接している。

【0038】Sb系薄膜は、Sb含有率が9.5原子%以上、好ましくは9.7原子%以上であるSb系材料をスパッタ法などにより成膜したものである。Sb系薄膜の厚さは、70Å以上とされる。Sb系薄膜中のSb含有率が低すぎてもSb系薄膜が薄すぎても、Sb系薄膜の結晶化が困難となり、本発明の効果が実現しなくなる。

【0039】反応薄膜は、Sbとの混合により相変化材料が生成される材料を成膜したものである。

【0040】<第1の態様：In-Ag-Te-Sb系>本発明の第1の態様における反応薄膜は、In-Ag-Te系材料をスパッタ法などにより成膜したものである。In-Ag-Te系材料は、In、AgおよびTeを主成分とするか、In、Ag、TeおよびSbを主成分とする。

【0041】In-Ag-Te系材料中のIn、Ag、TeおよびSbの原子比を

式I-1 $(In, Ag, Te \rightarrow) \rightarrow Sb$.

で表わしたとき、好ましくは

$x = 0.1 \sim 0.3$ 、

$y = 0.1 \sim 0.3$ 、

$z = 0 \sim 0.5$

であり、より好ましくは

$x = 0.15 \sim 0.28$ 、

$y = 0.15 \sim 0.28$ 、

$z = 0.1 \sim 0.5$

であり、さらに好ましくは

$z = 0.2 \sim 0.4$

である。

【0042】xが小さすぎると、記録層中のIn含有率が相対的に低くなりすぎる。このため、記録マークの非晶質化が不十分となって変調度が低下し、また、信頼性も低くなってしまう。一方、xが大きすぎると、記録層中のIn含有率が相対的に高くなりすぎる。このため、記録マーク以外の反射率が低くなつて変調度が低下してしまう。

【0043】yが小さすぎると、記録層中のAg含有率が相対的に低くなりすぎる。このため、記録マークの再結晶化が困難となって、繰り返しオーバーライトが困難となる。一方、yが大きすぎると、記録層中のAg含有

率が相対的に高くなり、過剰なAgが混合処理時に単独でSb相中に拡散することになる。このため、書き換え耐久性が低下すると共に、記録マークの安定性および結晶質部の安定性がいずれも低くなってしまい、信頼性が低下する。すなわち、高温で保存したときに記録マークの結晶化が進んで、C/Nや変調度が劣化しやすくなる。また、繰り返して記録を行なったときのC/Nおよび変調度の劣化も進みやすくなる。

【0044】また、x+yが小さすぎるとTeが過剰となつてTe相が形成される。Te相は結晶転移速度を低下させるため、消去が困難となる。一方、x+yが大きすぎると、記録層の非晶質化が困難となり、信号が記録できなくなる可能性が生じる。

【0045】zが大きすぎても記録層の非晶質化が困難となり、信号が記録できなくなる可能性が生じる。zは0であつてもよいが、反応薄膜にSbを含有させることにより書き換え耐久性が向上するため、好ましくはzが上記範囲となるようにSbを含有させる。zが最適範囲内の値であるとき、記録層の結晶化温度は最も低くなるため、記録層形成時に結晶化が進み、混合処理に要するエネルギーが著しく小さくなるか、混合処理を施さなくて十分に安定な書き換えが可能となる。なお、記録層形成時に結晶化が進んでも、両薄膜が混合することはない。すなわち、両薄膜は独立した結晶化膜として存在する。

【0046】Sb系薄膜および/または反応薄膜は、元素Mを含むことが好ましい。Mは、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Ce、TbおよびYの少なくとも1種の元素である。元素Mは、書き換え耐久性を向上させる効果、具体的には、書き換えの繰り返しによる消去率の低下を抑える効果を示す。また、高温・高湿などの悪条件下での信頼性を向上させる。このような効果が強力であることから、元素MのうちV、Ta、CeおよびYの少なくとも1種が好ましく、VおよびTaの少なくとも1種がより好ましく、Vが特に好ましい。

【0047】元素Mの含有率は、記録層全体で好ましくは5原子%以下、より好ましくは3原子%以下である。記録層中のM含有率が高すぎると、相変化に伴なう反射率変化が小さくなつて十分な変調度が得られなくなる。上記のような効果を十分に発揮させるためには、記録層中のM含有率を0.5原子%以上とすることが好ましい。

【0048】なお、元素MをSb系材料に含有させる場合、Sb系材料中のM含有率は5原子%以下、好ましくは3原子%以下とする。Sb系材料中のM含有率が高すぎると、Sb系薄膜が結晶質膜とならず、本発明の効果が実現しない。Sb系薄膜は、実質的にSbだけ、またはSbと元素Mとだけからなることが好ましい。

【0049】Sb系薄膜の厚さおよび反応薄膜の厚さは、目的とする記録層組成（両薄膜混合後の組成）が得

られるように、両薄膜の組成に応じて適宜決定すればよい。

【0050】ただし、Sb系薄膜の厚さは、70Å以上、好ましくは80Å以上である。Sb系薄膜が薄すぎると、Sb系薄膜が均質な結晶質膜とならず非晶質状態となり、本発明の効果が実現しない。

【0051】一方、Sb系薄膜が厚すぎると、それに伴なって反応薄膜も厚くする必要が生じるので、記録層全体が厚くなつて光吸収が増大する。このため、高反射率が得られず、変調度も低くなつてしまふ。Sb系薄膜の厚さは、好ましくは150Å以下、より好ましくは110Å以下である。

【0052】また、このようなSb系薄膜の厚さに対応する反応薄膜の厚さは、好ましくは25~100Å、より好ましくは30~90Åである。反応薄膜が薄いと連続膜とならず島状となることがあるが、第1の態様では反応薄膜は連続膜である必要はない。

【0053】なお、本明細書では、各薄膜の厚さを、成膜レート×成膜時間で算出される計算値で表わす。

【0054】記録層は、1層のSb系薄膜と1層の反応薄膜とからだけ構成されていてもよいが、記録層を3層以上の構成とすることにより、書き換え耐久性が著しく向上し、また、混合に必要なエネルギーを小さくすることができる。記録層中に両薄膜が合計で3層以上存在する場合、記録層は、Sb系薄膜と反応薄膜とが交互に同数積層された偶数層構成であってもよく、両端が同種の薄膜となる奇数層構成であってもよいが、奇数層構成であって記録層両端が反応薄膜であるものが最も好ましい。記録層両端が反応薄膜である構成、すなわち、すべてのSb系薄膜の両側に反応薄膜が存在する構成とすることにより、両薄膜構成材料の混合が迅速かつ均一に行われる所以、混合に必要なエネルギーをより小さくすることができる。

【0055】なお、両薄膜の積層数が多すぎると記録層が厚くなりすぎるので、記録層中におけるSb系薄膜と反応薄膜との間の界面の数は、好ましくは20以下、より好ましくは10以下とする。

【0056】Sb系薄膜と反応薄膜とを合わせた記録層全体の構成元素の原子比を

式I-2
$$[(In, Ag, Te, \dots)_{1-a} Sb_b]_{1-a} M_a$$

で表わしたとき、好ましくは

$a = 0.1 \sim 0.3$ 、

$b = 0.1 \sim 0.3$ 、

$c = 0.5 \sim 0.8$ 、

$d = 0 \sim 0.05$

であり、より好ましくは

$a = 0.15 \sim 0.28$ 、

$b = 0.15 \sim 0.28$ 、

$c = 0.55 \sim 0.65$ 、

$d = 0.005 \sim 0.05$

である。

【0057】a、bを上記範囲に限定する理由は、前記式I-1におけるx、yの限定理由と同様である。また、dの限定理由、すなわちM含有率の限定理由は、上述したとおりである。

【0058】上記式I-2においてcが小さすぎると、相変化に伴なう反射率差は大きくなるが結晶転移速度が急激に遅くなつて消去が困難となる。一方、cが大きすぎると、相変化に伴なう反射率差が小さくなつて変調度が小さくなる。

【0059】記録層にはAg、Sb、TeおよびInだけを用いることが好ましいが、Agの一部をAuで置換してもよく、Sbの一部をBiで置換してもよく、Teの一部をSeで置換してもよく、Inの一部をAlおよび/またはPで置換してもよい。

【0060】AuによるAgの置換率は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると、記録マークが結晶化しやすくなつて高温下での信頼性が悪化する。

【0061】BiによるSbの置換率は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると記録層の吸収係数が増加して光の干渉効果が減少し、このため結晶-非晶質間の反射率差が小さくなつて変調度が低下し、高C/Nが得られなくなる。

【0062】SeによるTeの置換率は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると結晶転移速度が遅くなりすぎ、十分な消去率が得られなくなる。

【0063】Alおよび/またはPによるInの置換率は、好ましくは40原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると、記録マークの安定性が低くなつて信頼性が低くなる。なお、AlとPとの比率は任意である。

【0064】なお、繰り返し書き換え後の記録層の吸収係数kは、結晶状態のときが3.3程度、微結晶ないし非晶質のときが2.2程度である。

【0065】記録層中には、微量不純物としてCu、Ni、Zn、Fe、O、N、C等の他の元素が含まれていてもよいが、これらの元素の含有率の合計は、0.05原子%以下であることが好ましい。

【0066】記録層の組成は、電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)やX線マイクロアナリシスなどにより測定することができる。

【0067】記録層の厚さは、好ましくは95~500Å、より好ましくは130~300Åとする。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴なう反射率変化が不十分となる。一方、記録層が厚すぎると、記録マーク形成時に記録層の厚さ方向へAgが多量

に拡散し、記録層面内方向へ拡散する A_g の比率が小さくなってしまうため、記録層の信頼性が低くなってしまう。また、記録層が厚すぎると、前述したように反射率および変調度が低くなってしまう。

【0068】<第2の態様: $T_e - Ge - Sb$ 系>本発明の第2の態様では、反応薄膜として、 $Ge - Te$ 系材料を成膜したものを用いる。 $Ge - Te$ 系材料は、 Ge および Te を主成分とするか、 Ge 、 Te および Sb を主成分とする。

【0069】 $Ge - Te$ 系材料中の Ge 、 Te および Sb の原子比を

式II-1 Ge, Sb, Te_{1-x}

で表わしたとき、好ましくは

$0.12 \leq x \leq 0.35$ 、

$0 \leq y \leq 0.30$

であり、より好ましくは

$0.10 \leq y$

である。

【0070】 x が小さすぎると、記録マークが結晶化しにくくなり、消去率が低くなってしまう。 x が大きすぎると、多量の Te が Ge と結合することになり、その結果、 Sb が析出して記録マークが形成しにくくなる。

【0071】 y が大きすぎると、 Sb が析出して記録マークが形成しにくくなる。 y は 0 であってもよいが、反応薄膜に Sb を含有させることにより書き換え耐久性が向上するため、好ましくは y が上記範囲となるように Sb を含有させる。

【0072】 Sb 系薄膜の厚さおよび反応薄膜の厚さは、目的とする記録層組成（両薄膜混合後の組成）が得られるように、両薄膜の組成に応じて適宜決定すればよいが、好ましくは下記厚さとする。

【0073】 Sb 系薄膜の厚さは、70Å 以上、好ましくは 80Å 以上であり、また、好ましくは 100Å 以下、より好ましくは 90Å 以下である。 Sb 系薄膜が薄すぎると均質な結晶質膜とならずに非晶質状態となり、本発明の効果が実現しない。一方、 Sb 系薄膜が厚すぎると、それに伴なって反応薄膜も厚くする必要が生じるので、記録層全体が厚くなつて光吸収が増大する。このため、高反射率が得られず、変調度も低くなってしまう。

【0074】また、このような Sb 系薄膜の厚さに対応する反応薄膜の厚さは、好ましくは 70~100Å、より好ましくは 80~90Å である。

【0075】第2の態様における記録層は、第1の態様と同様に3層以上の構成としてもよく、この態様においても記録層両端が反応薄膜である構成が好ましい。記録層中における Sb 系薄膜と反応薄膜との間の界面の数の好ましい範囲は、第1の態様と同様である。

【0076】記録層全体の構成元素の原子比を

式II-2 Ge, Sb, Te_{1-x}

で表わしたとき、

$0.08 \leq a \leq 0.25$ 、

$0.20 \leq b \leq 0.40$

である。

【0077】 a を上記範囲に限定する理由は、上述した式II-1における x の限定理由と同様である。

【0078】上記式II-2において b が小さすぎると、 Te が多くなりすぎるために高温での保存時に記録マークが結晶化しやすくなつて、信頼性が低くなつてしまう。 b が大きすぎると、 Sb が析出して記録マークが形成しにくくなる。

【0079】記録層の厚さは、好ましくは 140~500Å である。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴なう反射率変化が不十分となる。一方、記録層が厚すぎると、前述したように反射率および変調度が低くなつてしまう。

【0080】記録層の形成方法

上記各態様において、 Sb 系薄膜および反応薄膜の形成は、いずれもスパッタ法により行なうことが好ましい。スパッタ条件は特に限定されず、例えば、複数の元素を含む材料をスパッタする際には、合金ターゲットを用いてもよく、ターゲットを複数個用いる多元スパッタ法を用いてもよい。なお、 Sb 系薄膜と反応薄膜とは、どちらを先に形成してもよいが、追記型として用いる場合には、記録光入射側に Sb 系薄膜が存在するように、 Sb 系薄膜を先に形成する。形成順序をこのようにすることにより、記録前が高反射率で記録後が低反射率となる、いわゆる High To Low 記録が可能となる。

【0081】スパッタ法では、スパッタ室（真空槽）内を減圧した後、 Ar 等のスパッタ雰囲気ガスを導入し、スパッタを行う。本発明では、 Sb 系薄膜の形成に使用するスパッタ室について、スパッタ雰囲気ガスを導入する前の圧力（以下、到達ガス圧という）を、好ましくは 0.5×10^{-2} Pa 以下、より好ましくは 0.2×10^{-2} Pa 以下、さらに好ましくは 5×10^{-4} Pa 以下とする。そして、このように減圧したスパッタ室内に Ar 等のスパッタ雰囲気ガスを導入し、スパッタを行う。このような条件で Sb 系薄膜を形成することにより、 Sb 微細結晶の生成が促進される。そして、 Sb 系薄膜と反応薄膜との形成が終了した段階で、 Sb 系薄膜に必要とされる結晶化が実質的に完了している。したがって、 Sb 系薄膜形成の際の到達ガス圧を上記範囲とすることは、前述した混合処理に要する時間の短縮に有効である。ただし、より有効なのは、本発明を上述した追記型の光記録媒体に適用する場合である。

【0082】本発明を追記型光記録媒体に適用する場合、混合処理は行わないでの、記録層形成時の結晶化の程度が重要である。到達ガス圧を上記範囲とすれば、 Sb 系薄膜の結晶化が記録層形成時に実質的に完了するため、非晶質化した記録マークとの間の反射率差を大きく

でき、高い変調度が得られる。

【0083】また、到達ガス圧を上記範囲とすることは、追記型光記録媒体における記録再生特性の安定化にも有効である。記録光照射により記録マークを形成する際には、記録マーク周囲の温度も上昇するので、Sb系薄膜の結晶化が不十分であると、記録マーク形成時にその周囲の反射率が上がってしまう。このため、再生信号の波形が変形し、ジッターやエラーの悪化原因となる。これに対し、Sb系薄膜が十分に結晶化していて反射率が実質的に飽和状態にあれば、記録マーク周囲での反射率上昇は生じない。

【0084】なお、到達ガス圧を上記範囲とすることは、特に第1の態様において有効である。

【0085】Sb薄膜と反応薄膜とを同一のスパッタ室内で形成する場合、到達ガス圧を上記範囲とした後、両薄膜を続けて形成すればよい。すなわち、反応薄膜の後にSb系薄膜を形成する場合でも、反応薄膜形成後に再び上記範囲まで減圧する必要はない。

【0086】スパッタ前の減圧が不十分でSb系薄膜の結晶性が不十分となったときには、記録層を熱処理すればSb系薄膜の結晶化を進めることができるので、必要に応じ結晶化促進のための熱処理を施してもよい。このときの熱処理温度は60～120°Cとすることが好ましい。熱処理温度が低すぎると、結晶化に要する時間が長くなりすぎる。一方、熱処理温度が高すぎると、ポリカーボネート等の樹脂基板を用いた場合に基板にダメージを与えるてしまう。熱処理は反射率の向上が飽和するまで行えばよいので、熱処理時間は特に限定されないが、生産効率の点では、通常、1時間以下であることが好ましい。

【0087】なお、本発明を書き換え可能型光記録媒体に適用する場合には、Sb系薄膜の結晶化が不十分であっても混合処理の条件を制御することなどにより解決できるので、上記熱処理は、通常、追記型光記録媒体だけに適用される。

【0088】上記熱処理は、Sb系薄膜の結晶化の程度の指標ともなる。上記熱処理により記録層の反射率が向上する場合には、Sb系薄膜の結晶化が不十分であるということになり、上記熱処理によつても記録層の反射率が向上しない場合、すなわち、反射率が飽和している場合には、十分に結晶化していることになる。ただし、熱処理前の反射率が熱処理後の反射率の95%以上であれば、実用的には十分な特性であるといえるので、熱処理を施さないで使用することもできる。

【0089】<混合処理および書き換え>本発明の光記録媒体に対する混合処理および書き換えは、前述したように行われる。記録パワーは、パルス状に加えてもよい。一つの信号を少なくとも2回の照射で記録することにより記録マークでの蓄熱が抑制され、記録マーク後端部の膨れ(ティアドロップ現象)を抑えることができる

ので、C/Nが向上する。また、パルス状照射により消去率も向上する。記録パワーおよび消去パワーの具体的な値は、実験的に決定することができる。なお、再生用レーザー光には、記録層の結晶状態に影響を与えない低パワーのものを用いる。

【0090】本発明の光記録媒体への記録に際し、レーザー光に対する記録層の線速度は、通常、0.8～20m/s程度、好ましくは1.2～1.6m/sである。第1の態様では記録層のSb含有率を変更することにより、また、第2の態様では記録層のTe含有率を変更することにより、それぞれ書き換え可能な最適線速度を制御することができる。具体的には、第1の態様ではSb含有率を高くすることにより、また、第2の態様ではTe含有率を高くすることにより、それぞれ書き換え可能な最適線速度を速くすることができる。

【0091】本発明の光記録媒体は、混合処理、書き換えおよび再生に用いる光を、広い波長域、例えば100～5000nmの範囲から自在に選択できる。

【0092】<媒体構造>本発明の光記録媒体の具体的な構成例を図1に示す。同図において光記録媒体1は、基板2上に下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。なお、記録層4は2層構成としてある。

【0093】この構成の光記録媒体では基板2を通して記録層4に光ビームが照射されるので、基板2は、用いる光ビームに対して実質的に透明である材質、例えば、樹脂やガラスなどから構成されることが好ましい。これらのうち、取り扱いが容易で安価であることなどから、基板の材質としては樹脂が好ましい。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリオレフィン等の各種樹脂を用いればよい。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状とし、厚さは0.5～3mm程度、直径は50～360mm程度とする。基板の表面には、トラッキング用やアドレス用等のために、グループ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0094】下部誘電体層3は、記録層の酸化を防ぎ、また、記録時に記録層から基板に伝わる熱を遮断して基板を保護する。上部誘電体層5は、記録層を保護すると共に、記録後、記録層に残った熱を熱伝導により放出するため設けられる。また、両誘電体層を設けることにより、変調度を向上させることができる。各誘電体層に用いる誘電体は特に限定されず、例えば、SiO₂等の酸化ケイ素やSi₃N₄等の窒化ケイ素、ZnS等の硫化亜鉛、あるいはこれらの混合物など、透明な各種セラミックスを用いればよく、また、各種ガラスなどを用いてもよい。また、例えば、La、Si、OおよびNを含有する所謂LaSiONや、Si₃N₄、Al₂O₃およびNを含有する所謂SiAlON、あるいはYを含有するSiAlON等も好ましく用いることができる。これらの中では、例えば波長4

0.0～850nmの範囲での屈折率が1.4以上であるものが好ましく、特に屈折率が1.8以上であるものが好ましい。なお、上記波長範囲は、現在のCDプレーヤの使用波長である780nmや、次世代の記録波長として実用化が進められている630～680nmを含むものであり、本発明の光記録媒体に対し好ましく使用される波長範囲である。使用する誘電体材料は、具体的にはSi₃N₄、ZnSとSiO₂との混合物、ZnSとSi₃N₄との混合物、ZnSとTa₂O₅との混合物などが好ましい。下部誘電体層3の厚さは、好ましくは500～3000Å、より好ましくは1000～2500Åとする。下部誘電体層をこのような厚さとすることにより、記録に際しての基板損傷を効果的に防ぐことができ、しかも変調度も高くなる。上部誘電体層5の厚さは、好ましくは100～300Å、より好ましくは150～200Åとする。上部誘電体層をこのような厚さとすることにより冷却速度が速くなるので、記録マークのエッジが明瞭となってジッターが低くなる。また、このような厚さとすることにより、変調度を高くすることができる。

【0095】なお、例えば後述するように、下部誘電体層3および/または上部誘電体層5を、組成の異なる2層以上の誘電体層から構成してもよい。

【0096】各誘電体層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0097】反射層6の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの高反射率金属から構成すればよい。反射層の厚さは、300～2000Åとすることが好ましい。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率が得にくくなる。また、前記範囲を超えると反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0098】保護層7は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1～100μm程度であり、スピンドルコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディップティング等、通常の方法により形成すればよい。

【0099】媒体からの反射率を高くするためには、下部誘電体層が屈折率の相異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1つ含み、前記積層体において屈折率のより高い誘電体層が基板側に存在する構成とすることが好ましい。この構成における好ましい例を図2に示す。図2において光記録媒体1は、基板2上に高屈折率層31、低屈折率層32、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。この構成では、高屈折率層31および低屈折率層32が上記積層体となる。

【0100】高屈折率層31を構成する誘電体材料は、上記した誘電体材料のうち比較的高屈折率のもの、例えば、波長400～850nmでの屈折率が2以上であるものが好ましい。

【0101】低屈折率層32を構成する誘電体材料は、比較的低屈折率のもの、例えば、波長400～850nmでの屈折率が2未満のものが好ましい。このような誘電体材料としては、SiO₂、MgF₂、CaF₂、LiF₂やこれらの混合物などが好ましい。なお、このような積層体を2以上重ねればさらに反射率が向上するが、積層体数が多すぎると変調度の低下が著しくなるため、積層体の数は1～2とすることが好ましい。

【0102】高屈折率層31の厚さは500～1500Åとすることが好ましく、低屈折率層32の厚さは300～1500Åとすることが好ましい。また、積層体を2つ設ける場合には、基板側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750～900Å、より好ましくは800～850Å、低屈折率層が好ましくは400～500Åであり、記録層側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750～900Å、より好ましくは800～850Å、低屈折率層が好ましくは1000～1400Å、より好ましくは1200～1300Åである。

【0103】基板2、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7については、図1に示す構成例と同様である。

【0104】図5に、本発明の光記録媒体の他の構成例を示す。この構成の光記録媒体では、オーバーライトによるジッター増大をさらに抑制することが可能である。以下、図5の構成を選択する理由を説明する。

【0105】相変化型光記録媒体では、結晶-非結晶間の反射率の違いを利用するため、記録マーク以外の領域(結晶状態)における記録層の吸収率(Ac)と記録マーク(非結晶状態)における記録層の吸収率(Aa)とが異なることが多く、一般にAc < Aaとなっている。なお、AcおよびAaは、いずれも記録再生用レーザー光の波長における値である。このため、オーバーライト領域が結晶であったか非結晶であったかによって記録感度および消去率が異なることになる。この結果、オーバーライトによって形成される記録マークに長さおよび幅のばらつきが生じて、ジッターが大きくなり、エラーとなることもある。高密度化のために記録マークの両端に情報を担持させるマークエッジ記録を行っている場合には、記録マークの長さの変動の影響を受けやすいため、エラーがさらに多くなってしまう。この問題を解決するためには、AcをAaに近づけて好ましくはAc/Aa ≥ 0.9とし、より好ましくはAc = Aaとし、さらに好ましくは、潜熱の影響を考慮してAc > Aaとすることが望ましい。このためには、記録層やそれを挟んで設けられる誘電体層の厚さを制御すればよいが、通常の構成の媒体では、Ac/Aa ≥ 0.9とすると、記録マー

ク以外の領域における媒体からの反射率 (R_c) と記録マークにおける媒体からの反射率 (R_a) との差が小さくなつて、 C/N が低くなるという問題が生じてしまう。

【0106】このような事情から、例えば特開平8-124218号公報では、基体上に第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層、第3誘電体層、紫外線硬化樹脂層を順に積層した構成の光学情報記録媒体において、 $A_c > A_a$ とし、反射層として透過性の極薄金属膜、 S_i または G_e を用い、第3誘電体層として屈折率が1.5より大きな誘電体を用いる旨の提案がなされている。光透過性の反射層と高屈折率の第3誘電体層とを設けることにより、 $R_c - R_a$ を大きく保つたまま A_c / A_a を上記範囲とすることが可能となる。

【0107】なお、 A_c および A_a は、各層の光学定数と記録再生用レーザー光の波長とから、算出することができる。

【0108】図5の光記録媒体は、反射層6を上記特開平8-124218号公報に記載された反射層と同様な構成とし、反射層6と保護層7との間に最上部誘電体層8を設けた片面記録型媒体である。基体2、下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5および保護層7は、図1に示す光記録媒体と同様な構成である。なお、図1、図2および図5のそれぞれには片面記録型媒体を示してあるが、このような媒体を2枚接着して両面記録型媒体としたり、片面記録型媒体に保護基体を接着したりしてもよい。

【0109】図5において反射層6は、光透過率が高い極薄の金属層から構成されるか、記録・再生波長が含まれる近赤外から赤外域にかけての透過性が高い S_i や G_e 等から構成されることが好ましい。反射層の厚さは、記録層の記録マーク以外の領域と記録マークとの間での吸収率差を補正できるように適宜決定すればよい。反射層の好ましい厚さ範囲は構成材料によって大きく異なるので、構成材料に応じて厚さを適宜決定すればよい。例えば A_u 等の金属を用いる場合には、反射層の厚さを好ましくは400Å以下、より好ましくは100~300Åとし、 S_i または G_e を用いる場合には、反射層の厚さを好ましくは800Å以下、より好ましくは400~700Åとする。反射層が薄すぎると C/N の低下を招き、反射層が厚すぎると前述した吸収率補正効果が不十分となる。

【0110】反射層を金属から構成する場合、 A_u または A_u 合金が好ましい。 A_u 合金としては、 A_u を主成分とし、 Al 、 Cr 、 Cu 、 Ge 、 Co 、 Ni 、 Mo 、 Ag 、 Pt 、 Pd 、 Ta 、 Ti 、 Bi および Sb の少なくとも1種を含むものが好ましい。

【0111】この反射層も、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0112】反射層6上に必要に応じて設けられる最上

部誘電体層8は、好ましくは保護層7よりも屈折率の高い材料から構成する。このような最上部誘電体層を設けることにより、前記特開平8-124218号公報記載の発明と同様に、記録マークとそれ以外の領域との間の反射率差を大きく保つたまま、前記 A_c / A_a を大きくすることができる。

【0113】最上部誘電体層の構成材料は、下部誘電体層および上部誘電体層の説明において挙げた各種誘電体から選択すればよい。

【0114】最上部誘電体層の厚さは、好ましくは300~1200Å、より好ましくは400~900Åである。最上部誘電体層が薄すぎると信号出力が低くなつてしまい、厚すぎると、隣接トラックの信号が消去される現象（クロスイレーズ）が生じてしまう。

【0115】上記したように A_c と A_a を制御する構造では、透明基板の下側から記録再生用のレーザー光を照射したときの透過率、すなわち入射光に対する透過光の比率が、1%以上であることが好ましく、3%以上であることがより好ましい。この場合の透過率は、透明基板上に無機層だけが存在する状態で測定した値である。すなわち、図5の構成において保護層7を除いた状態であり、記録層、誘電体層、反射層等の無機層間での多重反射の結果としての透過率を意味する。透過率がこのような範囲にあれば、 A_a に対する A_c の比率が向上する。そして、 A_c / A_a を上記した好ましい範囲とすることが容易となる。

【0116】なお、上記透過率は、分光光度計で測定すればよい。測定する領域は特に限定されず、結晶質部であっても非晶質部であってもよいが、通常は、グループの存在しない結晶質領域（ミラーパーク）で測定すればよい。

【0117】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0118】<実施例1>

$In - Ag - Te - Sb$ 系 (Sb 系薄膜→反応薄膜)

射出成形によりグループを同時形成した直径120mm、厚さ0.6mmのディスク状ポリカーボネート基板2の表面に、下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を形成し、図1の構成を有する光記録ディスクとした。グループは、幅0.74μm、深さ650Å、ピッチ1.48μmとした。

【0119】下部誘電体層3は、 ZnS および SiO_2 をターゲットとしてスパッタ法により形成した。 $SiO_2 / (ZnS + SiO_2)$ は1.5モル%とした。下部誘電体層の波長780nmにおける屈折率は、2.33であった。下部誘電体層3の厚さは2000Åとした。

【0120】次に、スパッタ装置の真空槽内を 0.04×10^{-2} Paまで減圧した後、Arガスを導入して圧力を 5×10^{-1} Paとし、スパッタ法により厚さ90Åの Sb

系薄膜 (Sb 100%) を、続いて厚さ 80 Å の反応薄膜 [(Ag_{0.25} In_{0.25} Te_{0.5})₁₀ Sb_{0.5}] を形成し、記録層 4 とした。反応薄膜の組成は ICP により測定した。なお、本明細書の実施例では、記録層の組成をすべて原子比で表わしてある。

【0121】記録層の結晶状態を電子線回折により調べたところ、Sb 系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。この記録層の電子線回折像は、図 3 に示されるものと同様であった。なお、図 3 は、厚さ 120 Å の Sb 系薄膜 (Sb 100%) と厚さ 50 Å の反応薄膜 (Ag_{0.25} In_{0.25} Te_{0.5}) を重層した記録層の電子線回折像である。図 3 から、Sb 結晶が存在することがわかる。また、図 3 において分析された記録層表面の透過型電子顕微鏡写真を、図 4 に示す。図 4 において、明度の高い領域が Sb 系薄膜であり、明度の低い領域が反応薄膜である。この反応薄膜は連続膜ではなく、島状であることがわかる。一方、Sb 系薄膜は連続膜となっている。

【0122】上部誘電体層 5 は、下部誘電体層 3 と同様にして形成した。上部誘電体層 5 の厚さは 200 Å とした。

【0123】反射層 6 は Au をターゲットに用いてスパッタ法により形成し、厚さは 1500 Å とした。保護層 7 は、紫外線硬化型樹脂をスピンドルコート法により塗布後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の保護層厚さは 5 μm であった。

【0124】このようにして作製した相変化型光記録ディスクを、サンプル 1A とした。

【0125】比較のために、合金ターゲットを用いて単層構造の記録層を形成した以外はサンプル 1A と同様にして、サンプル 1B を作製した。サンプル 1B の記録層の厚さは、サンプル 1A の Sb 系薄膜と反応薄膜との合計厚さと同じとし、また、サンプル 1B の記録層の組成は、サンプル 1A の Sb 系薄膜と反応薄膜とを合わせたものとした。

【0126】反射率は、サンプル 1A が 15%、サンプル 1B が 6% であった。なお、本明細書の実施例における反射率は、基板側から測定した値であり、測定波長は 680 nm である。また、反射率は、ディスク評価機の RF 信号出力を換算することにより求めた。

【0127】サンプル 1B を線速度 3 m/s で回転させながら、出力 8 mW のレーザー光を照射することにより、記録層の初期化（結晶化）を行った。なお、本明細書の実施例におけるレーザー光は、波長 680 nm のものである。初期化後、反射率は 20% に向上していた。また、初期化後、書き換え可能な最適線速度を測定したところ、6 m/s であった。

【0128】次に、サンプル 1A を、サンプル 1B における書き換え可能な最適線速度より速い 8 m/s（初期化時の線速度の約 2.7 倍）で回転させながら、出力 8 mW

のレーザー光を照射した。レーザー光照射後、反射率は 10% に低下し、Sb 系薄膜と反応薄膜とが混合されたことがわかった。

【0129】次に、両サンプルについて、記録消去特性の比較を行った。

【0130】各サンプルを、サンプル 1B における書き換え可能な最適線速度 6 m/s で回転させながら、記録パワー 10 mW、消去パワー 5 mW で 1-7 変調の信号を記録した。記録後の反射率は、消去パワーを加えた結晶質部では両サンプルとも 20% であり、記録マークの非晶質部では両サンプルとも 8% であった。そして、7T (249.48 ns) 信号の C/N は、両サンプルとも 55 dB であり、十分な信号強度が得られた。しかし、サンプル 1B の消去率は、書き換え回数 5 回目まで安定しなかった。具体的には、初回から 6 回目までの書き換えで消去率が -22 dB から -28 dB まで向上した。書き換え 6 回目以降は、消去率は -28 dB でほぼ安定したが、約 1 万回の書き換え後には消去率が -25 dB を上回ってしまい、書き換えが困難となった。一方、サンプル 1A の消去率は、書き換え初回から 10 万回目程度まで -30 dB と安定していた。

【0131】この実施例の結果から、本発明において Sb 系薄膜と反応薄膜との混合処理に要する時間は、従来の初期化に要する時間よりも著しく短いことがわかる。そして、本発明では、従来と同等以上の記録再生特性が得られ、特に、本発明により書き換え可能回数が約 10 倍向上することがわかる。

【0132】<実施例 2>

I n - A g - T e - S b 系 (反応薄膜 → Sb 系薄膜)

30 反応薄膜の次に Sb 系薄膜を形成した以外は実施例 1 のサンプル 1A と同様にして、サンプル 2 を作製した。記録層形成工程における真空槽内の到達ガス圧も、同様とした。サンプル 2 の反射率は 13% であった。電子線回折の結果、Sb 系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。

【0133】サンプル 2 について、サンプル 1A と同様にして Sb 系薄膜と反応薄膜との混合を行った。レーザー光照射後、反射率はサンプル 1A と同様に 10% となり、混合されていることが確認された。

40 【0134】次に、サンプル 2 について、サンプル 1A と同様にして記録消去特性を調べたところ、記録後の反射率および 7T (249.48 ns) 信号の C/N はサンプル 1A と同じであった。また、消去率も、サンプル 1A と同様に書き換え初回から 10 万回目程度まで -30 dB と安定していた。

【0135】<実施例 3>

I n - A g - T e - S b 系 (V 添加)

Sb 系薄膜の組成を Sb_{0.9} V_{0.1} とした以外は実施例 1 のサンプル 1A と同様にして、サンプル 3 を作製した。記録層形成工程における真空槽内の到達ガス圧も、同様と

した。サンプル3の反射率は、15%であった。電子線回折の結果、Sb系薄膜が結晶化していることが確認された。

【0136】サンプル3について、サンプル1Aと同様にしてSb系薄膜と反応薄膜との混合を行った。レーザー光照射後、反射率は13%であった。

【0137】次に、サンプル3について、記録パワーを1.2mWとやや大きくした以外はサンプル1Aと同様にして記録消去特性を調べたところ、消去パワーを加えた結晶質部では20%でありサンプル1Aと同じであったが、記録マークの非晶質部では6%と低くなつた。そして、7T(249.48ns)信号のC/Nは58dBと高くなり、信号強度の向上が認められた。また、消去率は、書き換え初回から15万回目程度まで-30dBと安定しており、書き換え可能回数がサンプル1Aの約1.5倍、サンプル1Bの約1.5倍まで向上することが確認された。

【0138】<実施例4>

In-Ag-Te-Sb系 (Ta添加)

Sb系薄膜の組成をSb₆₀Ta₁₀とした以外は実施例2のサンプル2と同様にして、サンプル4を作製した。記録層形成工程における真空槽内の到達ガス圧も、同様とした。サンプル4の反射率は、15%であった。電子線回折の結果、Sb系薄膜が結晶化していることが確認された。

【0139】サンプル4について、サンプル2と同様にしてSb系薄膜と反応薄膜との混合を行った。レーザー光照射後、反射率は9%であった。

【0140】次に、サンプル4について、記録パワーを1.2mWとやや大きくした以外はサンプル2と同様にして記録消去特性を調べたところ、消去パワーを加えた結晶質部では22%、記録マークの非晶質部では10%と、いずれもサンプル2よりもやや高くなつた。そして、7T(249.48ns)信号のC/Nは58dBと高くなり、信号強度の向上が認められた。また、消去率は、書き換え初回から1.3万回目程度まで-30dBと安定しており、書き換え可能回数がサンプル2の約1.3倍、サンプル1Bの約1.3倍まで向上することが確認された。

【0141】<実施例5>

In-Ag-Te-Sb系 (3層構造)

記録層を3層構成とした以外は実施例1のサンプル1Aと同様にして、サンプル5を作製した。記録層形成工程における真空槽内の到達ガス圧も、同様とした。記録層は、基板側から、反応薄膜、Sb系薄膜、反応薄膜の順で形成した。Sb系薄膜は、サンプル1Aと同組成で厚さは90Åとし、反応薄膜はサンプル1Aと同組成で厚さは40Åとした。記録層の全厚は、サンプル1Aと同じ170Åとなる。サンプル5の反射率は、18%であった。電子線回折の結果、Sb系薄膜が結晶化している

ことが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。

【0142】サンプル5について、サンプル1Aと同様にしてSb系薄膜と反応薄膜との混合を行つた。レーザー光照射後、反射率は15%であった。

【0143】次に、サンプル5について、記録パワーを1.2mWとやや大きくした以外はサンプル1Aと同様にして記録消去特性を調べたところ、消去パワーを加えた結晶質部では25%でありサンプル1Aよりも高くなつた。一方、記録マークの非晶質部では8%であり、サンプル1Aと同じであった。そして、7T(249.48ns)信号のC/Nは56dBと高くなり、信号強度の向上が認められた。また、消去率は、書き換え初回から20万回目程度まで-30dBと安定しており、書き換え可能回数がサンプル1Aの約2倍、サンプル1Bの約20倍まで向上することが確認された。

【0144】<実施例6>

In-Ag-Te-Sb系 (追記型)

まず、厚さ80ÅのSb系薄膜(Sb100%)をスペッタ法により形成し、次いで、厚さ100Åの反応薄膜(Ag₁₀ In₁₀ Te₈₀)を、いずれもスペッタ法により形成し、記録層とした。記録層をこのようにして形成した以外は実施例1のサンプル1Aと同様にして、サンプル6を作製した。なお、記録層形成工程における真空槽内の到達ガス圧も、サンプル1Aのときと同様とした。サンプル6の反射率は20%であった。電子線回折の結果、Sb系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。

【0145】次に、サンプル6を、線速度6m/sで回転させながら、消去パワーを加えず記録パワー1.0mWで1-7変調の信号を記録した。記録マークの非晶質部における反射率は8%であった。そして、7T(249.48ns)信号のC/Nは55dBであり、十分な信号強度が得られた。

【0146】記録後のサンプル6について、書き込み時と同じ線速度6m/sでレーザー光を照射したところ、レーザー光のパワーによらず記録マークを消去(結晶化)できなかった。また、消去を容易にするために、線速度をコンパクトディスクと同じ1.2m/sまで遅くした場合でも、同様に消去は不可能であった。なお、消去が可能となったのは、線速度を0.6m/sまで遅くしたときであった。

【0147】この結果から、本発明では、追記型として使用可能な相変化型光記録媒体を初期化操作なしで実現できることがわかる。

【0148】記録層形成工程における到達ガス圧による比較

記録層形成工程における到達ガス圧を変えたほかはサンプル6と同様にして、下記表1に示すサンプルを作製した。これらのサンプルの反射率を表1に示す。次に、これらのサンプルをドライオーブンに投入して80°Cで熱

処理した。ドライオーブンから取り出したサンプルを十分に冷却した後、再び反射率を測定した。このようにして、反射率が飽和するまでの熱処理時間を求めた。結果を表1に示す。なお、表1には、サンプル6についての結果も示してある。

【0149】

【表1】

【0150】表1から、到達ガス圧が 0.5×10^{-2} Paより高い場合には、反射率が飽和するまでに長時間の熱処理が必要であって、量産効率が著しく低くなることがわかる。これに対し到達ガス圧が 0.5×10^{-2} Pa以下、特に 0.2×10^{-2} Pa以下であると、反射率の飽和に要する熱処理時間が短くて済み、量産効率が高くなることがわかる。そして、サンプル6では、作製時に既に反射率が飽和しており、熱処理の必要がないことがわかる。なお、各サンプルの飽和反射率は、サンプル6の反射率と同じであった。

【0151】<実施例7>

Te-Ge-Sb系(Sb系薄膜→反応薄膜)

まず、厚さ7.6AのSb系薄膜(Sb 100%)を、次いで、厚さ2.64Aの反応薄膜(Ge:Te:)¹を、いずれもスパッタ法により形成し、記録層とした。なお、記録層形成工程における真空槽内の到達ガス圧は、実施例1と同様とした。記録層をこのようにして形成した以外は実施例1のサンプル1Aと同様にして、サンプル7Aを作製した。電子線回折の結果、サンプル7AではSb系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は、非晶質状態であった。

【0152】比較のために、合金ターゲットを用いて単層構造の記録層を形成した以外はサンプル7Aと同様にして、サンプル7Bを作製した。サンプル7Bの記録層の厚さは、サンプル7AのSb系薄膜と反応薄膜との合計厚さと同じとし、また、サンプル7Bの記録層の組成は、サンプル7AのSb系薄膜と反応薄膜とを合わせたものとした。

【0153】各サンプルについて、反射率を測定したところ、サンプル7Aは13%、サンプル7Bは4%であった。

【0154】サンプル7Bを線速度3m/sで回転させながら、出力8mWのレーザー光を照射することにより、記録層の初期化(結晶化)を行った。初期化後、反射率は18%に向上了していた。また、初期化後、書き換え可能な最適線速度を測定したところ、6m/sであった。

【0155】次に、サンプル7Aを、サンプル7Bの書き換え可能な最適線速度6m/sより速い8m/s(初期化時の線速度の約2.7倍)で回転させながら、出力8mWのレーザー光を照射した。レーザー光照射後、反射率は8%となり、Sb系薄膜と反応薄膜とが混合されたことがわかった。

【0156】次に、両サンプルについて、記録消去特性

の比較を行った。

【0157】各サンプルを、サンプル7Bにおける書き換え可能な最適線速度6m/sで回転させながら、記録パワー1.0mW、消去パワー5mWで1-7変調の信号を記録した。記録後の反射率は、消去パワーを加えた結晶質部では両サンプルとも18%であり、記録マークの非晶質部では両サンプルとも5%であった。そして、7T(249.48ns)信号のC/Nは、両サンプルとも55dBであり、十分な信号強度が得られた。しかし、サンプル7Bの消去率は、書き換え回数10回目まで安定しなかった。具体的には、初回から11回目までの書き換えで消去率が-20dBから-28dBまで向上した。書き換え11回目以降は、消去率は-28dBでほぼ安定したが、約4千回の書き換え後には消去率が-25dBを上回ってしまい、書き換えが困難となった。一方、サンプル7Aの消去率は、書き換え初回から1万回目程度まで-28dBと安定していた。

【0158】この実施例の結果から、記録層をTe-Ge-Sb系のものとした場合でも、実施例1と同様な効果が実現することがわかる。

【0159】<実施例8>

Te-Ge-Sb系(反応薄膜→Sb系薄膜)

反応薄膜の次にSb系薄膜を形成した以外は実施例7のサンプル7Aと同様にして、サンプル8を作製した。サンプル8の反射率は、11%であった。電子線回折の結果、Sb系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。

【0160】サンプル8について、サンプル7Aと同様にしてSb系薄膜と反応薄膜との混合を行った。レーザー光照射後、反射率はサンプル7Aと同様に8%となつた。

【0161】次に、サンプル8について、サンプル7Aと同様にして記録消去特性を調べたところ、記録後の反射率および7T(249.48ns)信号のC/Nはサンプル7Aと同じであった。また、消去率も、サンプル7Aと同様に書き換え初回から1万回目程度まで-28dBと安定していた。

【0162】<比較例>記録層を4層構成とした以外は実施例1のサンプル1Aと同様にして、サンプルを作製した。記録層は、基板側から、Sb系薄膜、反応薄膜、Sb系薄膜、反応薄膜の順で形成した。Sb系薄膜は、サンプル1Aと同組成で厚さは4.5Aとし、反応薄膜はサンプル1Aと同組成で厚さは4.0Aとした。記録層の全厚は、サンプル1Aと同じ17.0Aとなる。電子線回折の結果、Sb系薄膜が非晶質であることが確認された。また、反応薄膜も非晶質であった。

【0163】このサンプルは、反射率が4%と著しく低かった。このサンプルに、サンプル1Aと同条件で混合処理を施したところ、反射率は5%となつた。混合処理後、書き換え用レーザー光を照射したところ、消去パワ

一を加えた領域が結晶化せず、記録媒体としての使用が不可能であった。

【0164】なお、このサンプルに対し、混合処理の代わりにサンプル1Bと同条件で初期化処理を施したところ、反射率は20%まで向上した。

【0165】この比較例の結果から、Sb系薄膜が薄すぎて結晶化していないと、本発明の効果が実現しないことがわかる。

【0166】<実施例9>

図5の構成「In-Ag-Te-Sb系(Sb系薄膜→反応薄膜)」¹⁰

図5に示す構成の光記録ディスクサンプル9を作製した。

【0167】このサンプル9では、下部誘電体層3の厚さを2300Åとし、Sb系薄膜の厚さを85Åとし、反応薄膜の厚さを75Åとし、反射層6の厚さを100Åとし、最上部誘電体層8の組成を下部誘電体層と同じとし、その厚さを500Åとしたほかは、実施例1のサンプル1Aと同様とした。

【0168】波長680nmにおけるサンプル9のAc/Aaは、0.94となる。また、保護層7を除いた状態で基板2側から波長680nmのレーザー光を照射し、ミラー部における透過率を分光光度計で測定したところ、8.4%であった。

【0169】サンプル9の反射率は、17%であった。サンプル9について、サンプル1Aと同様にしてSb系薄膜と反応薄膜との混合を行った後、記録消去特性を調*

*べたところ、サンプル1Aと同様な特性が得られた。

【0170】以上の各実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図2】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図3】結晶構造を表わす図面代用写真であって、Sb系薄膜の上にIn-Ag-Te系反応薄膜を積層した構成の記録層の電子線回折像である。

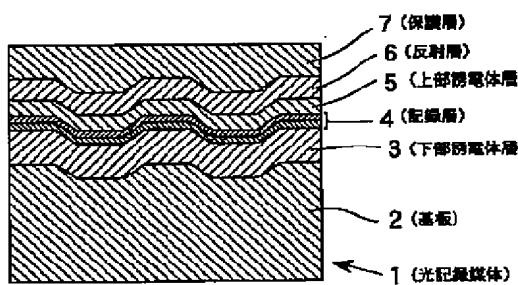
【図4】薄膜を表わす図面代用写真であって、Sb系薄膜の上にIn-Ag-Te系反応薄膜を積層した構成の記録層の透過型電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

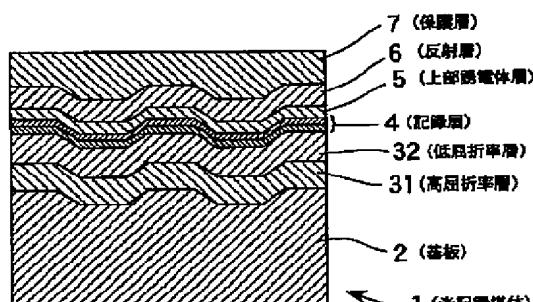
【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 下部誘電体層
- 3.1 高屈折率層
- 3.2 低屈折率層
- 4 記録層
- 5 上部誘電体層
- 6 反射層
- 7 保護層
- 8 最上部誘電体層

【図1】

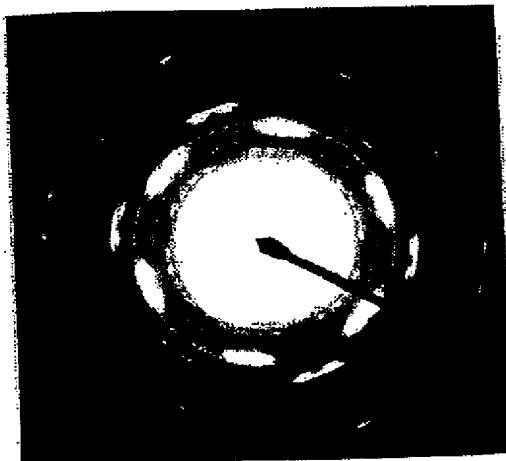


【図2】

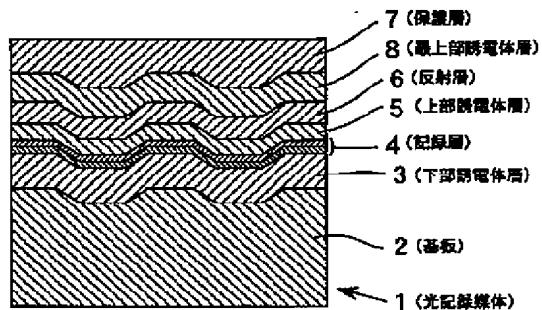


【図3】

図面代用写真

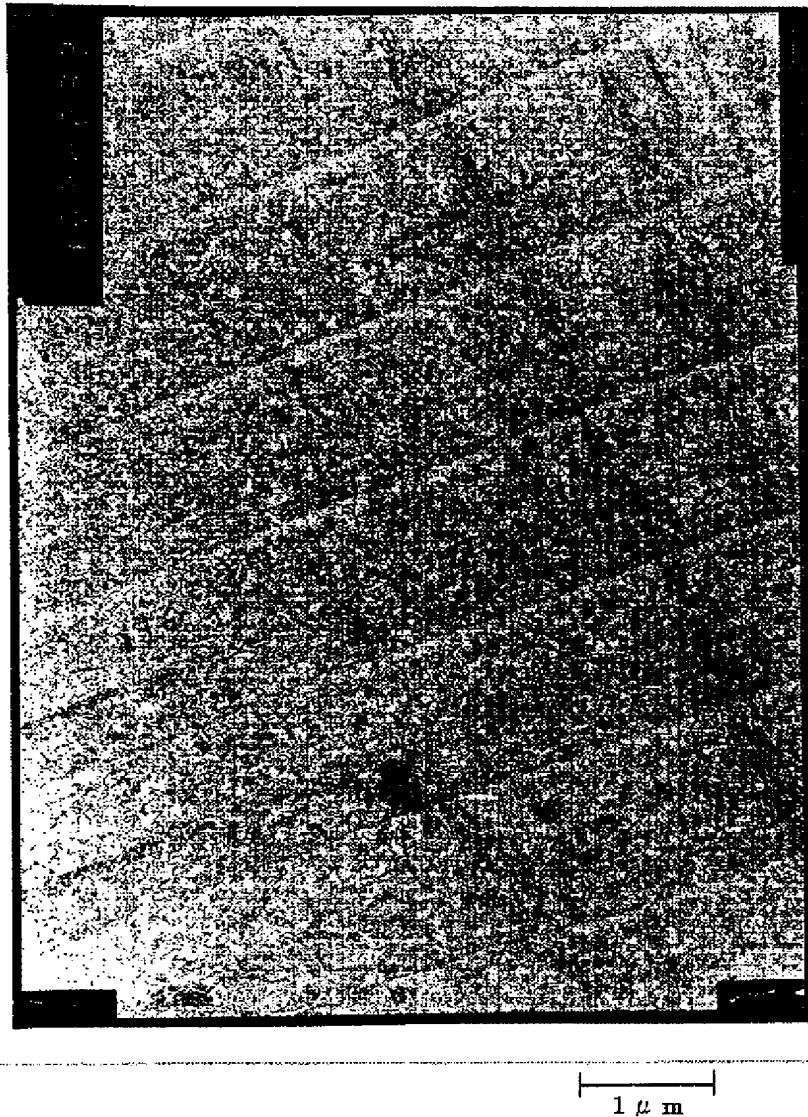


【図5】



【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 11 B 7/26

識別記号

531

F I

G 11 B 7/26

531

(72) 発明者 菊川 隆

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テイ
ーディーケイ株式会社内